



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

81838

C (10) 1 000 000 100 000 000
Patent No. 1 000 000 100 000 000

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 22B 1/08, 1/10 // C 01B 7/03

(21) Patentihakemus - Patentansökning	852337
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	12.06.85
(24) Alkupäivä - Löpdag	12.06.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	14.12.85
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.90
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
13.06.84 GB 8415034 P	

(71) Hakija - Sökande

1. SCM Chemicals, Limited, 77 South Audley Street, London, United Kingdom, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Robinson, Michael, Pink Cottage, Ulceby Road, Wooton, South Hemborside,
United Kingdom, (GB)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Kloorin talteenotto
Tillvaratagande av klor

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI B 70248 (C 22B 1/10), FI B 74690 (C 01G 9/06)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee kloorin talteenottoa hapetettavista metalliklorideista. Klooria voidaan ottaa talteen jäännöksistä, jotka saadaan rautaa sisältävien metallipitoisten oksidimateriaalien, kuten ilmeniitin, bauksiitin, kromiitin, wolframitiin, scheeliitin, tantaliitin tai kolumliitin leijukerroskloorauksesta, jotka jäännökset sisältävät kondensoitunutta rautakloridia ja ylivuotaneita kerroksen kiintoaineita, kuumentamalla jäännöstä rautakloridin uudelleenhaihduttamiseksi ja sen saattamiseksi reagoimaan hapen kanssa. Rautakloridin määrää oksidimateriaalissa säädetään suhteessa ylivuotohiilen määrään niin, että hiilen määrä on riittävä poltettaessa aikaansaamaan vaaditun lämmön, mutta on riittämätön aiheuttamaan sen kloorin kohtuutonta laimenemista, joka tuotetaan sen palamistuotteiden avulla. Tuotetaan klooria, jolla on sopiva väkevyys, kierrätettäväksi suoraan kloorausprosessiin, esim. 30-50 tilavuus-%:n väkevyys.

Uppfinningen avser tillvaratagande av klor ur fluoriderbara metallklorider. Kloret kan tillvaratas ur rester som uppkommer vid svävande lagerklorering av järnhaltiga metalliska oxidmaterial såsom ilmenit, bauxit, formit, wolframit, scheelit, tantalit eller kolumlit och som innehåller kondenserad järnklorid och fasta ämnen i lagret som flutit över, genom upphettning av resten för nyindunstning av järnkloriden och för att få den att reagera med syre. Mängden i oxidmaterialet regleras i förhållande till det överflödade kolet så att kolmängden är tillräcklig vid bränningen för att åstadkomma den hetta som fordras, med otillräcklig för att åstadkomma en onskälig utspädning av klore, som alstras med hjälp av dess förbränningsprodukter. Man framställer en klor av lämplig koncentration för direktcirkulation i kloreringsprocessen, t.ex. 30 - 50 volymprocent.

Kloorin talteenotto

Tämä keksintö koskee kloorin talteenottoa hapetet-
tavista metalliklorideista.

5 Arvokkaita metalliosia voidaan ottaa talteen rau-
taa sisältävistä metallipitoisista oksidimateriaaleista
kloorausprosesseilla. Tällaisiin prosesseihin voi liittyä
materiaalissa olevien arvokkaiden rautaosien selektiivinen
10 klooraus ja rautakloridin poisto metallioksidin sisältä-
västä jäännöksestä, joista yleensä käytetään nimitystä ri-
kastus- tai "osittaisklooraus"-prosessit, tai sekä mate-
riaalissa olevien arvokkaiden rautaosien että arvokkaiden
metalliosien klooraus ja sen jälkeen rautakloridin erotus
näin tuotetusta metallikloridista, joista yleensä käyte-
15 tään nimitystä "kokonais"-kloorausprosessit. Kummassakin
prosessityypissä on toivottavaa ottaa kloori talteen kier-
rätystä varten mahdollisesti huomattavasta määrästä rauta-
kloridia, johon tavallisesti liittyy myös muiden pienem-
pien aineosien klorideja tai jopa oksidimateriaalin muun
20 päämetalliaineosan kuin raudan kloridin ainemäärä. Tämän
jälkeen viittaus rautakloridiin sisältää viittauksen mui-
hin siihen liittyviin klorideihin ellei yhteys muuta vaa-
di.

Erästä prosessia kloorin talteenottamiseksi suoraan
25 kierrätettävässä muodossa kuvataan julkaisussa the Jour-
nal of Metals Vol 27 nro 11, 1975, sivut 12-16. Viitatus-
sa artikkelissa kuvataan kloorin poistoa kiinteästä rauta-
kloridista höyrystämällä se ja saattamalla se kosketuk-
seen esikuumennetun hapen kanssa ulkoapäin kuumennetussa
30 rautaoksidihyukkasten kerroksessa. Erittäin suuriväke-
vyistä klooria on saatavissa tällä tavoin, mutta hyvin
huomattavilla energiakustannuksilla.

Toista prosessia kloorin talteenottamiseksi rauta-
kloridista, joka on tuotettu selektiivisen tai "osittai-
35 sen" malmin kloorausprosessin avulla, kuvataan SCM Corp.-

yhtiön US-patentissa nro 4094954. Tässä prosessissa titaani-
 taanipitoisen malmin, esimerkiksi australialaisen ilme-
 niitin rautaoksidisisältö, joka malmi sisältää 54 % TiO_2
 ja 30 % rautaoksideja yhteensä, kloorataan maaöljykoksin
 5 läsnäollessa ja höyrymäinen virta, joka sisältää rautaklo-
 ridin höyrymuodossa, saatetaan kosketukseen puhtaan hapen
 kanssa rautaoksidin ja kloorikaasun saamiseksi, joka pure-
 taan pois systeemistä.

Koska tämä kaasu sisältää malmin klooraukseen käy-
 10 tetyn koksin palamistuotteita, se ei voi olla sopivassa
 väkevyydessä kierrätettäväksi suoraan kloorausreaktioon,
 johon tarkoitukseen käytetään erillistä kloorisyöttöä.

Vielä muuta prosessia kloorin talteenottamiseksi
 rautakloridista, joka voi olla tuotettu sivutuotevirtana
 15 ilmeniitin kloorausprosessista titaanidioksidin valmista-
 miseksi, jolla virralla on tyypillisesti koostumus:

	FeCl_3	87 paino-%
	FeCl_2	5 paino-%
	TiCl_4	3 paino-%
20	AlCl_3	2 paino-%
	MnCl_3	2 paino-%
	MgCl_2	0,6 paino-%
	Sekalaisia	<u>0,4 paino-%</u>
	Yhteensä	100,0 paino-%

25 Kuvataan DuPont-yhtiön US-patenteissa nro 4174381
 ja 4282185. Tämän prosessin mukaisesti käytetään monivai-
 heista kierrätettävän leijukerroksen reaktoria, joka antaa
 alussa tiiviit ja alavirtaan laimeat leijutetut vyöhykkeet
 ja jolla on määrätyt dimensiot. Kerroksen materiaalit koos-
 30 tuvat kierrätetystä rautaoksidista, natriumkloridista ka-
 talyyttinä ja hiilipitoisesta polttoaineesta, jota lisä-
 tään palamislämmön aikaansaamiseksi rautakloridin höyrys-
 tämistä varten, joka tällöin kykenee reagoimaan reaktoriin
 lisätyn ylimääräisen hapen kanssa. Tässä prosessissa hiili-
 35 pitoinen polttoaine on edullisesti kuivaa, pulveroitua lig-

niittihiiltä ja se edustaa huomattavaa prosessikustannusta.

- Tämän keksinnön mukaisesti aikaansaadaan prosessi kloorin talteenottamiseksi leijukerroskloorausprosessissa, jossa kloorataan rautaa sisältäviä metallipitoisia oksidimateriaaleja, jossa leijukerroskloorausvaihe tuottaa rautakloridijäännöksiä ja ylijäämähiiltä, jolle prosessille on luonteenomaista, että:
- aikaansaadaan tietty rautaa sisältävä metallioksidimateriaalien seos, jossa on rautaoksidia;
- 10 kloorataan metallioksidimateriaalien seos ylimäärin olevan hiilen läsnäollessa lämpötiloissa välillä 500-1050°C sanottujen metallioksidimateriaalien klooraamiseksi, jotka sisältävät ainakin osan sanotusta rautaoksidista, rautakloridia sisältävien metallikloridien tuottamiseksi;
- 15 poistetaan poistovirrassa olevaa höyrymäistä rautakloridia ja tietty määrä ylijäämähiiltä kloorausvaiheesta painosuhteessa noin 1-3 osaa ylijäämähiiltä 1-14 osaa kohti metalliklorideja rautakloridi mukaanluettuna, jolloin sanottua painosuhdetta säädetään sanotussa seoksessa olevan rautaoksidisisällön avulla verrattuna sanottuun ylimäärin olevaan hiileen;
- 20 regeneroidaan sanotusta poistovirrasta saatavaa klooria antamalla sanotun poistovirran, joka sisältää metalliklorideja rautakloridi mukaanluettuna ja ylijäämähiiltä, reagoida riittävästi happea sisältävän kaasun kanssa, joka sisältää ylimäärin happea yli sen määrän, joka vaaditaan polttamaan ylijäämähiili ja hapettamaan ainakin osan metalliklorideista rautakloridit mukaanluettuna kloorikaasun tuottamiseksi kierrätettäväksi seoksen kloorausvaiheeseen.
- 30

- Tämä keksintö kohdistuu menetelmään, jossa kloorataan rautaa sisältävää metallipitoista oksidimateriaalia leijukerroksessa klooria sisältävän kaasun avulla ylimäärin olevan hiilen läsnäollessa materiaalissa olevien arvokkaiden rautaosien klooraamiseksi ainakin osittain ja
- 35

osan hiilestä polttamiseksi, poistetaan leijukerroksesta poistovirta, joka sisältää höyrymäistä rautakloridia ja palamiskaasuja, kondensoidaan rautakloridi kiinteäksi aineeksi, poistetaan kondensoitu rautakloridi poistovirrasta ja siinä olevista palamiskaasuista, höyrystetään uudelleen rautakloridi ja saatetaan se sopivassa korotetussa lämpötilassa kosketukseen hapen kanssa kloorikaasun regeneroimiseksi siitä, jolloin poistovirta sisältää myös ylijäämähiiltä ennalta määrätyn määrän, joka hiili poistetaan poistovirrasta kondensoidun rautakloridin kanssa ja siten, että kloorauksella muodostettua rautakloridin määrää säädetään mitä tulee kondensoidun rautakloridin määrään, joka voidaan kuumentaa polttamalla sanottu hiilimäärä sanottuun korotettuun lämpötilaan ja joka reagoi hapen kanssa tuottaen klooria, jonka väkevyys on esimerkiksi 30-50 %, joka on sopiva kierrätettäväksi suoraan klooraukseen.

Tällä keksinnöllä on se etu, ettei se vaadi mitään lisälämmönlähdettä kloorin regenerointiin rautakloridista ja kierrätettävän väkevyyden omaavan kloorin suoraan tuotantoon ja vaatii prosessisäädön aikaansaamisesta tavalla, jota ei ole aikaisemmin neuvottu.

Rautaa sisältävien metallipitoisten oksidimateriaalien, kuten sopivien malmien, puhdistettujen malmien, kuonien tai teollisten sivutuotteiden tai yhden tai useamman yllä mainitun seoksen leijukerrosklooraus ylimäärin olevan hiilen läsnäollessa on hyvin tunnettu. Hiilen tehtävänä on liittyä rauta- tai metallioksidien happisisältöön ja aikaansaada reaktiolämpö polttoprosessin tuloksena. Ellei hiiltä ole ylimäärin, muodostuneilla klorideilla on pyrkimys hapettua uudelleen. Lisäksi on olemassa useita "osittais"-kloorausprosesseja, joissa saavutetaan kloorauksen selektiivisyys käyttämällä laimennettua klooria ylimäärin olevan hiilen käytön poistaessa hiilen prosessia säättävänä tekijänä. Tätä prosessia kuvataan tämän jälkeen viitaten oksidirautaa sisältävien ti-

taanipitoisten materiaalien klooraukseen, mutta se soveltuu yhtä hyvin muiden rautaa sisältävien oksidimateriaalien klooraukseen, sillä keksinnön toiminnalle merkityksellinen kriittinen piirre on tuotetun rautaoksidin määrä. Näin ollen eräässä määrätyssä toteutusmuodossa keksintöä voidaan käyttää hyväksi oksidirautaa sisältävän titaanipitoisen materiaalin "kokonais"-kloorauksen suhteen poistovirran tuottamiseksi, joka sisältää titaanitetrakloridia rautakloridin lisäksi kondensoiden rautakloridi selektiivisesti titaanitetrakloridihöyrystä. Yhtä hyvin keksintöä voidaan soveltaa oksidirautaa sisältävän materiaalin "osittais"-klooraukseen tai rikasteeseen rautakloridille selektiivisen kloorausprosessin avulla edellyttäen, että rautakloridin määrää poistokaasussa säädetään tässä neuvotulla tavalla. Muita rautaa sisältäviä metallipitoisia materiaaleja, joihin tätä keksintöä voidaan myös soveltaa, ovat esimerkiksi bauksiitti, kromiitti, wolframiitti, scheeliitti, tantaliitti tai kolumbiitti.

Rautaa sisältävien metallipitoisten oksidimateriaalien leijukerrosklooraus voidaan suorittaa kerroksen kiintoaineiden ylivuotamisen minimoimiseksi. Esimerkiksi EPO-patentissa nro 0034434, jossa leijukerroksen poistovirrassa oleva rautakloridi saatetaan kosketukseen hapen kanssa osittaishapetusreaktion suorittamiseksi korkean kloorausreaktorin huipulla, joka sisältää leijutetun kerroksen reaktorin alaosassa, selostetaan, että happi syötetään sellaiseen kohtaan kerroksen pinnan yläpuolelle, että poistovirran mukana kulkeutunut hiili tai osa siitä on ensin lakannut kulkeutumasta sen mukana suhteellisen pienen kaasun nopeuden vuoksi ylöspäin, jolloin tämä hiili on estynyt reagoimasta hapen kanssa. Tässä patentissa neuvotaan pienennetyn poikkileikkauksen käyttöä reaktorissa, jotta taattaisiin muodostuneiden kiintoaineiden mukana kulkeutuminen, mutta vain sen kohdan yläpuolella, jossa ylivuotaneet kerroksen kiintoaineet lakkaavat kulkeutumasta mu-

kana. Näistä varotoimista huolimatta esiintyy luonnollisesti aina hiilen häviötä johtuen hienompien hiukkas-
ten ylivuotamisesta. Esimerkiksi US-patentin nro 4094954
prosessissa, johon yllä viitattiin, tällaiset hiukkaset
5 häviäisivät kiinteiden sivutuotteiden mukana, jotka poistetaan syklonin avulla.

Tämän keksinnön mukaisesti ei ole välttämätöntä
kärsiä sen modifioidun reaktorimallin kustannuksista, jo-
ka on esitetty EPO-patentissa nro 0034434 eikä muulla ta-
10 voin ryhtyä varotoimiin ylivuotavan hiilen määrän pienentämiseksi, vaikkakaan prosesseja, joihin tällaiset varotoimet sisältyvät, ei suljeta pois tästä keksinnöstä. Tämän keksinnön toteutukselle merkityksellistä on, että ylivuotavan hiilen määrä tiedetään ja muodostunut rautakloridin määrä säädetään suhteessa siihen esimerkiksi valitsemalla kulloisenkin rautaa sisältävän metallipitoisen materiaalin koostumus. Ylivuotavan hiilen ja rautakloridin
15 määrä kaasumaisessa poistovirrassa leijukerroksesta on helppo määrittää näytteenotolla ja analyttisellä perustekniikalla sovellettuna joko kaasumaiseen poistovirtaan tai siitä talteenotettuun rautakloridikondensaattiin.

On edullista, että hiilisisältö rautakloridikondensaatissa on suurempi kuin 7,5 paino-%, vaikka se on erityisen edullisesti vähintään 8,5 paino-%. Kehittyneen kloorin väkevyys riippuu hiilen poltolla tuotettujen hiilen oksidien määrästä. Tämän vuoksi on edullista
25 säätää hiilen määrää kehittyneen kloorin hyväksymättömän laimennuksen välttämiseksi ja/tai kloridien määrää säädetään samassa tarkoituksessa. Yleensä on edullista, että hiilen määrä kondensoidussa rautakloridituotteessa on
30 alle 20 paino-%; erityisen edullisesti alle 15 paino-% ja hyvin sopivasti korkeintaan 12,5 paino-%.

Kondensoitu rautakloridituote sisältää tavallisesti klooratun materiaalin pienempien aineosien klorideja
35 tai jopa tietyn määrän sen muiden pääaineosien klorideja,

joista eräät, kuten titaanin, sirkoniumin, kromin, niobin, vanadiinin, wolframin kloridit ovat hapetettavissa rautakloridilla ja tämän vuoksi edustavat talteensaatavaa klooria, ja joista eräät, esimerkiksi kalsiumin ja mangaanin kloridit eivät ole hapetettavissa näissä olosuhteissa. Kondensaatin analyysi paljastaa helposti hapetettavien ja hapettamattomien kloridien määrän ja näin ollen hapen määrän, joka vaaditaan reagoimaan hapettavien kloridien kanssa ja polttamaan hiilen. Tarpeeton ylimäärä hapetta toimii laimentaen tuotettua klooria. Mikäli laimennuksen kannalta on hyväksyttävää, hapen ja ilman seosta voidaan käyttää hapetuksen suorittamiseen. Hapen laimentaminen voi alentaa hapetuksen hyötysuhdetta niin, että suurempi ylimäärä hapetta saattaa olla tarpeen, kun käytetään hapen ja ilman seosta. Edullisesti hapen ylimäärä puhtaaseen happeen tai hapen ja ilman seoksiin, jotka eivät sisällä oleellisesti enempää kuin 50 % ilmaa, on 5-75 %, erityisen edullisesti 5-50 % mitä tulee määrään, joka vaaditaan polttamaan hiili ja reagoimaan hapetettavien kloridien kanssa.

Tämä keksintö pannaan edullisesti täytäntöön syöttämällä kondensoitu rautakloridi, joka sisältää ylivuotoaineita, inertin materiaalin hiukkasten kerrokseen, sopivasti leijutettuun kerrokseen, johon syötetään hapetta sisältävää kaasua. Inertti materiaali voi sopivasti olla hiukkasmaista rautaoksidia vaikka muutakin inerttiä materiaalia, kuten piidioksidia tai käytettyä kloorauslaitteen kerrosta voidaan käyttää. On havaittu olevan erityisen edullista käyttää useampaa kuin yhtä happi- tai hapetta sisältävän kaasun syöttövirtaa. Edullisesti ensimmäistä virtaa syötetään kerrokseen leijutuskaasuna sopiva määrä reagoimaan syötön hiilipitoisuuden kanssa ja ylläpitämään kerroksen lämpötilaa. Tätä virtaa voidaan myös haluttaessa käyttää kerroksen esikuumentamiseen polttamalla hiilen alkupanos. Kerros on edullista esikuumentaa vähin-

tään 500°C :n lämpötilaan ja jopa 1000°C :n lämpötiloja tai sitäkin korkeampia, esimerkiksi vähintään 1050°C voidaan sopivasti ylläpitää prosessin kuluessa. Edullisesti lämpötilaa pidetään vähintään 550°C :ssa ja erityisen edullisesti vähintään 600°C :ssa. On havaittu, ettei ole välttämätöntä esikuumentaa tätä ensimmäistä virtaa. Edullisesti hapen tai happea sisältävän kaasun toinen virta tai useampi kuin yksi tällainen lisävirta syötetään kerroksen pinnan yläpuolelle ja kosketukseen uudelleen höyrytetyn rautakloridin kanssa. Jos käytetään suurta ylimäärää happea teoreettisesti vaadittuun määrään nähden prosessin tässä kohdassa, saatetaan pitää toivottavana esikuumentaa happea sisältävän kaasun toista ja/tai lisävirtaa jossain määrin, vaikka tämä ei ole kaikissa tapauksissa tarpeen. Yllä mainittu edullinen hapen ylimäärä viittaa käytettyyn hapen kokonaismäärään ja voidaan jakaa käytetyn hapen tai happea sisältävän kaasun eri virtojen välille. Edullisesti ei kuitenkaan ensimmäisessä virrassa käytetä enempää kuin 25 %:n ylimäärää ja erityisen edullisesti ei enempää kuin 15 %:n ylimäärää happea siihen nähden, mitä vaaditaan halutun lämpötilan saavuttamiseen.

Uudelleen höyrytetyn rautakloridin ja hapen välisen reaktion seurauksena hapetusvyöhykkeestä lähtevät kaasut sisältävät rautaoksidihiuksia, jotka voidaan ottaa talteen minkä tahansa sopivan lämpötilan säädön jälkeen tavallisilla välineillä, kuten esimerkiksi syklonilla. Tällainen talteenotettu rautaoksidi voi sisältää tietyn määrän hapettumatonta rautakloridia ja se kierrätetään tämän vuoksi edullisesti kerrokseen, josta vastaava määrä inerttejä kiintoaineita on edullista puhaltaa ulos.

Vaikka hiilen ylivalumisen määrää voidaan vaihdella tietyissä rajoissa, nämä rajat ovat jonkin verran kapeat hyväksyttävissä leijutetun kerroksen kloorausolosuhteissa. Kloorattavan materiaalin rautaoksidisisältöä voidaan kuitenkin vaihdella sekoittamalla keskenään materiaa-

lin eri laatuluokkia. Jos kloorin virtaus on riittävä, rautakloridin ja muiden hapettuvien kloridien määrä kondensaatissa, joka otetaan talteen kloorauksen poistovirrasta, vaihtelee suhteessa materiaalissa olevien oksidien määrään. Näin ollen on mahdollista säätää ylivuotaneen hiilen suhde rautakloridiin (ja muihin klorideihin ja materiaaleihin) kloorauspoistovirrassa. Sopiva tällainen suhde on edullisesti 1:3-1:14 ja erityisen edullisesti 1:4-1:12.

10 Tämä keksintö soveltuu edullisesti kloorin talteenottoon rautakloridista, joka on tuotettu rautaa sisältävien titaanioksidien oksidimateriaalien kloorauksen ku-
luessa, ja se vaatii normaalikäytännön modifiointia tällaisten materiaalien kloorauksessa. Rautaa sisältävien
15 titaanioksidien oksidimateriaalien klooraus on pyrkinyt jakautumaan kahteen kategoriaan, jotka ovat sellaisten materiaalien "kokonais"-klooraus, kuten rutiilin tai synteettisen rutiilin, joka sisältää yli noin 85 paino-% titaanioksidia ja alle noin 5 paino-% rautaoksidia, ja sellaisten materiaalien "osittais"-klooraus tai rikastus kuin
20 ilmeniitin, joka sisältää yleensä alle noin 50 paino-% titaanioksidia ja korkeintaan noin 60 % rautaoksidia. Jälkimmäisessä kategoriassa tuoterikastetta, joka sisältää korkeintaan noin 5 paino-% rautaoksidia, on tavallisesti
25 käytetty raaka-aineena "kokonais"-kloorausprosessille. Kumpikaan prosessi ei tuota rautakloridikondensaatia, joka sopii tämän keksinnön soveltamiseen, sillä hiilen ylivuotamisen yhteydessä reaktioista, joita ei ole erityisesti suunniteltu vähentämään tätä, jonka vuodon määrä on
30 noin 0,075-0,125 osaa yhtä paino-osaa kohti kloorattua titaanidioksidia, ensimmäinen kategoria tuottaa rautakloridikondensaatia, joka sisältää suhteellisesti liian vähän rautakloridia niin, että keksinnön soveltaminen johtaisi hiilen palamistuotteiden kehittämän kloorin kohtuuttoman suureen laimennukseen ja toinen kategoria tuottaa rau-

takloridikondensaattia, joka sisältää suhteellisesti liian vähän hiiltä niin, että kallista lisähiiltä olisi lisättävä huomattavassa määrin.

Tämän keksinnön mukaisesti sovellettaessa sitä rautaa sisältävien titaanioksidien oksidimateriaalien klooraukseen materiaalin rautaoksidisisältö voi sopivasti olla yli noin 10 %:sta 35 %:iin, edullisesti noin 12-30 % ja erityisen edullisesti noin 15-30 paino-% materiaalista. Titaanioksidisisältö materiaalissa voi sopivasti olla noin 70-85 paino-% materiaalista. Sopivaa materiaalia, joka sisältää aineosia tällaisissa suhteissa ei ole helpposti saatavissa ja tästä johtuen keksintö on sopivaa panostaa täytäntöön klooraamalla materiaalien seoksia, jotka antavat tällaisia suhteita. Edullisesti tällainen seos on ilmeniittiä, jossa on joko rutiilia tai rutiilin ja kuonan seosta. Sopivaa kuonaa tuottaa Richards Bay Company-yhtiö ja se sisältää tyypillisesti yli noin 85 paino-% titaanioksidia ja noin 10 % rautaoksidia, vaikka runsaasti titaanioksidia sisältäviä kuonia, jotka sisältävät jopa noin 96 % titaanioksidia ja jopa vain noin 2 % rautaoksidia, voidaan käyttää, mikäli niitä on saatavissa. Rutiili- ja ilmeniittimalmien tai -hiekkojen lähteet ovat alalla toimiville hyvin tunnettuja.

Eräs sopiva rutiilin, kuonan ja ilmeniitin seosten alue käytettäväksi tämän keksinnön mukaisesti on seuraava.

Rutiili:

Esimerkiksi Australian rutiili ja/tai Sierra-rutiili, joiden vastaavat suhteet esimerkiksi 20-30 osaa 5-15 osaa kohti. Rautaoksidisisältö noin 0,5-3 %. Titaanioksidisisältö noin 95-98 %.

Ilmeniitti:

Esimerkiksi Australian ilmeniitti.

Kuona:

Esimerkiksi Richards Bay-kuona, jossa on rautaoksidia noin 5-15 % ja titaanioksidia noin 80-90 %.

Suhteet TiO_2 :sta laskettuna:

- (a) Rutiili: kuona = 70-55:30-45
edullisesti = 68-58:32-42
esimerkiksi = 63:37
- 5 (b) Rutiili + kuona: ilmeniitti = 50-60:50-40
edullisesti = 52-57:48-43
esimerkiksi = 55:45

Yllä mainitut määrätyt malmilähteet eivät ole kriittisiä. Yllä annetut alueet sallivat harkita ilmeniitin käyttöä, joka sisältää noin 50-55 % titaanidioksidia ja noin 45-40 % rautaoksideoja. Jos käytetään ilmeniittiä, joka sisältää merkittävästi enemmän rautaoksideoja, suhteita on ehkä muutettava vastaavasti, jos vaaditaan saatavaksi rautakloridia sisältävä kondensaatti, joka sisältää yllä edullisiksi mainituissa suhteissa hapettuvissa klorideja ja hiiltä ottaen huomioon ilmeniitissä tavatun rautaoksidipitoisuuden suuren vaihtelun.

Tämän keksinnön prosessi perustuu rautaa sisältävän metallipitoisen oksidimateriaalin leijukerroskloorauksen klooria sisältävällä kaasulla ylimäärin olevan hiilen läsnäollessa leijutetun kerroksen lämpötiloissa, jotka ovat yli 500°C . Metallipitoiset oksidimateriaalit koostuvat tavallisesti yhden tai useamman metallioksidia sisältävän malmin seoksesta niin, että oksidimateriaaliseoksen rautaoksidipitoisuudeksi saadaan 10-35 paino-%. Kloorausvaihe klooraa ainakin osan oksidimateriaaliseoksessa olevista arvokkaista rautaosista samalla, kun kuumuus polttaa ainakin osan hiilestä tuottaen poistovirran, joka sisältää höyrymäistä rautakloridia ja tietyn määrän ylivuotohiiltä yhdessä palamiskaasujen kanssa. Höyrymäinen rautakloridi kondensoidaan ja poistetaan poistovirrasta yhdessä ylivuotohiilihiukkasten kanssa, jolloin saadaan jäännös, jossa kondensoidun rautakloridin määrä on säädetty ylivuotohiilen määrän suhteen. Tässä suhteessa kondensoidun rautakloridin ja ylivuotohiilen suhteellisia mää-

riä säädetään säätämällä rautaoksidisisältö välille 10-35 % metallioksidia sisältävien malmien lähtöseoksessa. Näin ollen oksidimateriaalin lähtöseoksessa oleva rautaoksidisisältö säädetään tuottamaan tietyt määrät rautakloridia ja ylivuotohiiltä kloorausvaiheesta saatuina jäännöksinä. Tämän keksinnön mukaisesti jäännökset sisältävät ylivuotohiiltä yhdessä kondensoidun rautakloridin kanssa painosuhteessa 1-3 osaa ylivuotohiiltä 1-14 osaa kohti kondensoitua rautakloridia (mukaanluettuna pienehköt määrät muita hapetettavia metalliklorideja). Painosta laskettuna ylivuotohiilen sisältö rautakloridikondensaatissa on välillä noin 7,5-20 % ylivuotohiiltä laskettuna ylivuotohiilen ynnä rautakloridin painosta.

Kondensoitu rautakloridimäärä yhdessä annetun ylivuotohiilen määrän kanssa kuumennetaan sitten uudelleen kierrätyspolttovaiheessa yli noin 500°C :n korotettuun lämpötilaan, jolloin hiili ja rautakloridi reagoivat ylimäärin olevan hapen kanssa tuottaen kloorikaasua, hiilimonoksidia- tai -dioksidikaasua ja rautaoksidikiintoaineita kaasuvirrassa, joka sisältää 30-50 tilavuus-% kloorikaasua. Tämä kaasuvirta voidaan kierrättää prosessin ensimmäiseen kloorausvaiheeseen. Hapen ylimäärä kierrätyspolttovaiheessa on edullisesti 5-75 % yli ekvivalenttimäärien, joita vaaditaan hiilen polttamiseen ja reagoimaan hapettuvien kloridien kanssa. Tässä suhteessa ylivuotohiilen määrä yhtyy rauta- ja muiden metallioksidien happisisältöön aikaansaaden reaktiolämmön kierrätyspolttovaiheeseen. Ylivuotohiiltä sisältävä kondensoitu rautakloridi voidaan kuumentaa kierrätyspolttovaiheessa inerttien materiaalien leijutetussa kerroksessa, johon happea sisältävää kaasua syötetään. Leijutettu kerros voidaan esikuumentaa yli 500°C :sta jopa noin 1050°C :een kierrätyspolttovaihetta ja kloorin regenerointia varten.

Tästä johtuen rautakloridin määrää säädetään suhteessa ylivuotohiilen määrään, jolloin kierrätyspoltto-

vaiheessa oleva ylivuotohiilen määrä on riittävä aikaansaamaan vaaditun lämmön kierrätyspolttovaiheeseen ja välttämään kuitenkin kierrätyspolttovaiheesta kehittyneen kloorin kohtuutonta laimennusta. Väkevyydeltään

- 5 30-50 tilavuus-%:nen kloori voidaan palauttaa suoraan ensimmäiseen leijukerroskloorausvaiheeseen. Tämän keksinnön mukaisesti mitään lisälämmönlähdettä ei vaadita kierrätyspolttovaiheessa kloorin regeneroimiseksi kondensoidusta rautakloridista.

- 10 Keksinnön prosessia kuvataan seuraavilla esimerkeillä ja koeajoilla.

Kaikissa näissä ajoissa käytettiin liitteenä olevassa piirroksessa esitettyä laitteistoa.

- 15 Esimerkeissä ja koeajoissa käytetty laitteisto käsittää leijukerroskloorausyksikön 1, joka sisältää sisähalkaisijaltaan 200 mm:n ja 3,6 m pitkän piidioksidiputken, joka on asennettu pystysuoraan kaasulla kuumennettuun uuniin, joka on varustettu välineellä 2, joka päästää leijutuskaasun sisään pohjalta ja kaasumaiset tuotteet poistetaan yläosasta 3 pitkin vaakasuoraa jäähdytysputkea 4,
- 20 joka on varustettu päittäisliitoksella kylmäsykloniin 5, välineellä 6 kiintoaineiden purkamiseksi syklonin pohjalta ja kaasujen purkamiseksi sen pyörrekerääjistä skrubberiin (ei esitetty) poisluovutettavaksi. Putken pohja on
- 25 myös varustettu välineellä 7 kerroksen poistamiseksi katkaisematta leijutuskaasujen virtausta ja välineellä kerroksen lämpötilan mittaamiseksi. Leijukerroksen painehäviö voitaisiin mitata.

- 30 Laitteistoon on liitetty väline 8 sekoitetun malmin ja koksen syöttämiseksi hallitulla nopeudella ja ne johdetaan sanottujen leijutuskaasujen virtaukseen, joka syötetään uuniin välineen 2 kautta.

- Näin kuvattu yksikkö muodostaa välineen juuri valmistetun rautatrikloridin virtauksen tuottamiseksi näiden
- 35 malmien kokonais- tai osittaiskloorauksella ja suolaa seu-

raavat malmissa olevat epäpuhtaudet ja malmin ja koksen ylivuotohiukkaset.

Tapauksessa, jossa kloorauslaite toimii kokonaiskloorauslaitteena, kaasujen virtaus sen pohjalle on oleellisesti puhdasta kloorikaasua, vaikka pienempiä väkevyyksiä voidaan myös käyttää ja kloridit, jotka ovat haihtuvampia kuin rautatrikloridi ja jotka jäävät kaasufaasiin, joka kulkeutuu ulos kylmäsyklonin pyörrekokoojasta, ja jotka täysmittakaavaisessa laitoksessa otetaan talteen käyttöä varten, johdetaan tässä pois skrubberiin poisluvutettavaksi.

Tapauksessa, jossa kloorauslaite toimii osittaiskloorauslaitteena, kaasujen virtaus sen pohjalle on klooria, joka on laimennettu 30-50 %:seksi kaasulla, jotka ovat inerttejä tapahtuvalle reaktiolle ja luonnonmateriaalia, johon on rikastunut aineita, jotka ovat vähemmän reaktiivisia kloorin suhteen kuin rautaoksidi, poistetaan aika ajoin kerroksen poistovälineen kautta, joka on yksikön pohjalla. Kylmäsyklonista poistuvat kaasut ovat tässä tapauksessa oleellisesti inerttejä, mutta sisältävät vähäisiä hivenmääriä klooria, joka karkaa leijukerroksen ohi ja joka poistetaan skrubberissa.

Käytössä rautatrikloridia sisältävä virta putoaa kylmäsyklonin 5 pohjalta sen kiintoaineen poistoventtiiliin kautta, joka on taskuventtiili, tähtiventtiili tai vastaava mekaanisesti käytetty jatkuvatoiminen venttiili ja pystysuoraan syöttöputkeen 9, jonka sisähalkaisija on 75 mm, joka johtaa materiaalin klooriregeneraattoriin 10, jota nyt kuvataan.

Koeklooriregeneraattoriyksikkö 10 on valmistettu runsasnikkelistä lejeerinkiä (Nimonic tai Inconel) olevasta putkesta, jonka sisähalkaisija on 180 mm ja pituus 2,4 m ja joka on asennettu pystysuoraan kaasulla kuumentettuun uuniin ja varustettu välineellä, joka päästää leijutuskaasua sisään pohjalta 11, ja josta kaasumaiset

tuotteet poistetaan yläpäästä pitkin vaakasuoraa jäähdytysputkea 12, joka on varustettu liittämällä kylmäsykloniin 13, välineellä 14 kiintoaineiden purkamiseksi syklo-

5 sen pyörrekokoojasta skrubberiin (ei-esitetty) poisluvutettavaksi. Putken pohja on varustettu välineellä 16 kerroksen poistamiseksi keskeyttämättä leijutuskaasujen virtausta ja välineellä kerroksen lämpötilan mittaamiseksi.

10 Yksikön pohja on varustettu upotteella 17, joka myös on runsasnikkelistä lejeerinkiä, jonka sisähalkaisija on 125 mm ja pituus 450 mm ja joka on asennettu pystysuoraan niin, että se muodostaa tämän halkaisijaisen leijukerroksen yksikön sisään rajoittaen täten kaasunen tila-

15 vuusvirtausnopeutta, joka tarvitaan kerroksen leijutukseen.

Pystysuora syöttöputki 9, jonka sisähalkaisija on 75 mm, päättyy 100 mm tämän upotteen 17 yläpuolelle ja happikaasun syöttöputki 18 sinkkilejeerinkiä olevaan putkeen on sijoitettu 1100 mm upotteen 17 yläpuolelle.

20 Leijukerroksen painehäviö voidaan mitata.

Käytännössä rengasmaisen tilan upotteen 17 ja reaktioastian 10 välissä annettiin täyttyä leijuttamattomalla kerrosmateriaalilla painehäviötietojen aikaansaadessa tietoa kerroskorkeudesta tämän toteuttamiseksi alun-

25 perin ja kerroksen ajon sallimiseksi upotteen yläosassa siitä eteenpäin.

Materiaaleja, hienoa hiekkaa ja koksia, joita tarvittiin alunperin tämän kerroksen muodostamiseen ja sen kerroksen täydentämiseen, jota poistettiin yksikön pohjal-

30 ta, lisättiin suppilosta kloorauslaitteen kylmäsykloniin, josta ne laskeutuivat mekaanisen venttiilin ja syöttöputken kautta regeneraattorin leijukerrokseen.

Esimerkeissä ja koeajoissa käytettyjä materiaaleja kuvataan titaanipitoisten malmien suhteen, mutta on huomattava, että keksintö soveltuu myös muille malmeille,

35 esim. alumiinipitoisille malmeille.

Ilmeniitti-55 % TiO_2 sisältävä länsiaustralialainen ilmeniitti, jonka hiukkaskokojakautuma on 90 mikronista 220 mikroniin tai vastaava, painokeskimääräinen koko on 170 mikronia tai vastaava.

- 5 Kuona - 85 % TiO_2 sisältävä eteläafrikkalainen kuona, jonka hiukkaskokojakautuma on 100-500 mikronia tai vastaava, painokeskimääräinen koko 230 mikronia tai vastaava.

- 10 Maaöljykoksi A - Oleellisesti puhdas hiili, noin 99 %:nen ja tyypillinen hiukkaskoko 90-2000 mikronia, on jauhettua koksia ja sisältää noin 10 paino-% alle 200 mikronin materiaalia.

- 15 Maaöljykoksi B - Oleellisesti puhdas hiili, noin 99 %:nen ja tyypillinen hiukkaskoko 100-3500 mikronia, on jauhettua koksia ja sisältää noin 4 % alle 200 mikronin materiaalia. A ja B on ostettavissa yhtiöltä Conoco tai PMC.

- 20 Maaöljykoksi C - Oleellisesti puhdas hiili, noin 99 %:nen ja tyypillinen hiukkaskoko 500-4000 mikronia, on jauhettua koksia ja painokeskimääräinen koko on 1500 mikronia. C on ostettavissa yhtiöltä Great Lakes Carbon.

Nyt kuvataan koeajoja, jotka itsessään eivät kuulu keksinnön piiriin.

Koeajo 1

- 25 Ilmeniitin ja koksen B leijukerros kloorattiin aikaisemmin ja tätä kerrosta käytettiin lähtökerroksen muodostamiseen kloorauslaitteessa, joka kerros sisälsi noin 80 paino-% malmihiekkaa ja 20 paino-% koksia ja oli 1 m syvä. Senjälkeen suoritettiin selektiivinen klooraus.

- 30 Kerros kuumennettiin uunin avulla 950°C :n samalla, kun sitä leijutettiin tyypellä ja senjälkeen kaasut vaihdettiin niin, että ne sisälsivät 60 l/min klooria, 15 l/min ilmaa ja 70 l/min typpeä ilman ollessa säädetty siten, että kerroksen lämpötila oli $950-1000^{\circ}\text{C}$ uunin lämpötilan
35 ollessa myös $950-1000^{\circ}\text{C}$ samalla, kun syötettiin 3,2 kg

ilmeniittiä yhdessä 0,8 kg:n kanssa koksia B tasaisesti joka 10:s minuutti.

Näissä olosuhteissa tapahtuu noin 2 % kloorin luisumista ja muodostunut rautakloridi on rautatrikloridi, 2 %:n luisuminen on hallittavissa vaihtelemalla kerroksen syvyyttä sopivaksi käyttäen painehäviötä ilmaisimena ja poistaen kerroksen materiaaleja (rikastettua ilmeniittiä ja koksia) suuremmalla tai pienemmällä poistonopeudella kerroksen syvyyden pienentämiseksi tai suurentamiseksi, Cl_2 -luiston mittauksen tapahtuessa syklonista kaasukromatografien avulla. Rautatrikloridi jne ja ylivuotomateriaalit kondensoituvat jäähdytyskanavassa ja otetaan talteen syklonissa, josta ne putoavat mekaanisen venttiilin läpi ja alas pitkin syöttöputkia.

Hiekan ja saman koksen leijukerros aikaansaatiin klooriregeneraattoriin samoin $950-1000^\circ\text{C}$:ssa, uunin lämpötilan ollessa $950-1000^\circ\text{C}$:ssa ja leijutettiin 45 l/min:lla O_2/N_2 -seosta, joiden suhteita voitiin vaihdella leijukerroksen lämpötilan säädön aikaansaamiseksi. Happea lisättiin myös hapen lisäysputken kautta 1 m regeneraattorissa olevan syöttöputken pohjan yläpuolelta ja tämän määrä säädettiin antamaan Cl_2/O_2 -suhde noin 10/1 poisto-kaasuun mitattuna kaasukromatografisesti. Tässä tapauksessa todettiin tuotteessa tyypillisesti 35 tilavuus-% Cl_2 ja vaadittiin 20 l/min O_2 . Näissä olosuhteissa pienellä O_2/Cl_2 -suhteella rautatrikloridia on ylimäärin läsnä systeemissä, joka kondensoituu toisen yksikön syklonissa ja käytettävissä kierrätettäväksi yksikköön kaikenkaikkiaan oleellisesti 100 %:n konversiohyötysuhteen saavuttamiseksi.

Toimien yllä esitetyllä tavalla havaitaan, että ellei lisähiiltä lisätä toisen yksikön leijukerrokseen, havaitaan ehkä mahdottomaksi hallita lämpötilaa toisessa yksikössä, koska riittämättömästi hiiltä jatkaa eteenpäin ensimmäisestä yksiköstä sen ylläpitämiseksi.

Tällaisen koksen lisääminen on kuitenkin mahdollinen keino ajaa yksikköä, vaikka se ei olekaan tässä paljastetun keksinnön suojapiirin puitteissa.

Koeajo 2

5 Tässä koeajossa ensimmäiseen yksikköön lisätty materiaali on 10 kg kuonaa, 2,5 kg koksia B 10 minuuttia kohti kaikkien muiden määrien ollessa samat.

10 Tässä tapauksessa havaitaan, ettei ole mahdollista hallita yksikköä, koska ei ole mahdollista saada Cl_2/O_2 -suhdetta 10:1 yli 25 %:n Cl_2 -väkevyydellä, koska suuri ylimäärä koksia jatkaa eteenpäin ensimmäisestä yksiköstä ja jonka kanssa happivirrat ensisijaisesti reagoivat laimentaen tuotekaasussa olevaa Cl_2 :a ja antaen epämieluisan lämpötilan nousun toiseen yksikköön asettaen laitteiston

15 eliniän uhanalaiseksi.

Seuraavat esimerkit kuvaavat tämän keksinnön prosessia.

Esimerkki 1

20 Yhtä suuret painomäärät ilmeniittiä ja kuonaa syötettiin yksikköön nopeudella 4,8 kg seosmalmia 1,2 kg:n kanssa koksia B, jotka syötettiin tasaisesti joka 10 minuutti.

25 Tässä tapauksessa havaitaan mahdolliseksi saavuttaa 35 tilavuus-% Cl_2 -pitoisuus Cl_2/O_2 -suhteella 10:1 lisäämättä lisäkoksia ja aikaansaaden muuttumattomat käytölämpötilat.

Esimerkki 2

30 Länsiaustralialaista ilmeniittiä syötettiin 3,2 kg joka 10 minuutti ensimmäiseen torniin kuten edellä, mutta sensijaan, että olisi myös syötetty 0,8 kg koksia B joka 10 minuutti syötettiin koksen A ja koksen C seosta siten, että samalla, kun 0,8 kg seosta syötettiin joka 10 minuutti seoksen suhteet vaihtelivat niin, että ajoa voitiin ylläpitää lisäämättä erikseen koksia toiseen yksikköön. Havaitaan, että koksen C lisääineen lisääminen vain

35

pieninä määrinä sai aikaan koksen ylivuotamisen vähene-
minen ensimmäisestä yksiköstä toiseen yksikköön ja kok-
sia A, joka on halpa ja taloudellinen syöttölähde, käy-
tettiin lähes yksinomaan.

Patenttivaatimukset

1. Tapa ottaa talteen klooria leijukerroskloorausmenetelmässä, jossa kloorataan rautaa sisältäviä, metallipitoisia oksidimateriaaleja, jolloin leijukerroskloorausvaiheessa muodostuu rautakloridijäännös ja hiilipölyä, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan seos rautaa sisältävistä metallioksidoista mukaanluettuna rautaoksidi;
- 5 rautaoksidien seos kloorataan hiiliylimäärän läsnäollessa lämpötilassa 500 - 1050 °C metallioksidimateriaalien ja ainakin rautaoksidin osan klooraamiseksi metallikloridien, mukaanluettuna rautakloridi, saamiseksi; höyrymäistä rautakloridia ja hiilipölyä poistetaan kloorausvaiheesta tulevana poistovirtana painosuhteessa noin
- 10 1 - 3 osaa hiilipölyä 1 - 14 osaan metalliklorideja mukaanluettuna rautakloridi, jolloin painosuhdetta säädetään seoksen rautaoksidin pitoisuuden avulla suhteessa hiiliylimäärään;
- 20 poistovirran klooria regeneroidaan saattamalla metalliklorideja mukaanluettuna rautakloridi ja hiilipölyä sisältävä poistovirta reagoimaan kaasun kanssa, joka sisältää ylimäärin happea verrattuna määrään, joka tarvitaan polttamaan hiilipölyn ja hapettamaan ainakin osan metalliklorideista mukaanluettuna hiilikloridi kloorikaasun saamiseksi kierrätettäväksi seoksen kloorausvaiheeseen.
- 25 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että regenerointivaihe toteutetaan liissäämättä hiiltä hiilipölyn lisäksi.
- 30 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että seoksen kloorausvaiheeseen kierrätetyn kloorikaasun väkevyys on noin 30 - 50 tilavuus-%.
- 35 4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että vähintään yksi seoksen metallioksidimateriaaleista on titaanipitoinen materiaali.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen tapa, t u n -
n e t t u siitä, että seoksen metallioksidimateriaalit
käsittävät ilmeniitti- ja rutiilimalmia ja tarvittaessa
rutiilikuonaa.

5 6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen tapa,
t u n n e t t u siitä, että seoksen metallioksidimate-
riaalit sisältävät bauksiittia.

10 7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen tapa,
t u n n e t t u siitä, että yksi seoksen metallioksidimateriaaleista on kromiitti, wolframiitti, scheeliitti, tantaliitti tai kolumbiitti.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen
tapa, t u n n e t t u siitä, että seoksen oksidimate-
riaali sisältää noin 10 - 35 paino-% rautaoksidia.

15 9. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen tapa,
t u n n e t t u siitä, että titaanidioksidin pitoisuus on
70 - 85 paino-%.

20 10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen
tapa, t u n n e t t u siitä, että kloorausmenetelmä on
kokonaiskloorausmenetelmä.

11. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 9 mukainen ta-
pa, t u n n e t t u siitä, että kloorausmenetelmä on
osittaiskloorausmenetelmä.

25 12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen
tapa, t u n n e t t u siitä, että poistovirta, joka si-
sältää höyrymäisiä metallioksideja rautaoksidit mukaan-
luettuna, kondensoidaan niiden poistamiseksi poistovir-
rasta yhdessä hiilipölyn kanssa.

30 13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen tapa, t u n -
n e t t u siitä, että kondensoidut metallioksidit käsit-
tävät 7,5 - 20 paino-% laskettuna kondensoitujen metalli-
oksidien ja hiilipölyn kokonaismäärästä.

35 14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen
tapa, t u n n e t t u siitä, että happiylimäärä regene-
rointivaiheessa on 5 - 50 % verrattuna määrään, joka vaa-
ditaan polttamaan hiilipöly.

Patentkrav

1. Sätt att tillvarata klor vid ett kloreringsför-
farande i virvelbädd, vid vilket man klorerar järn inne-
5 hållande metallhaltiga oxidmaterial, varvid i klorerings-
steget i virvelbädd bildas en järnkloridåterstod och kol-
damm, k ä n n e t e c k n a t därav, att man
framställer en blandning av järn innehållande metalloxi-
der inklusive järnoxid;
10 klorerar blandningen av järnoxider i närvaro av kol i
överskott vid en temperatur av 500 - 1050 °C för klore-
ring av metalloxidmaterialen och åtminstone en del av
järnoxiden för erhållande av metallklorider inklusive
järnklorid;
15 avlägsnar ångformig järnklorid och koldamm såsom avlopps-
ström från kloreringssteget i ett viktförhållande av cir-
ka 1 - 3 delar koldamm till 1 - 14 delar metallklorider
inklusive järnklorid, varvid viktförhållandet justeras
medelst halten av järnoxid i blandningen i förhållande
20 till kolöverskottet;
regenererar klor från avloppsströmmen genom att omsätta
metallklorider inklusive järnklorid och koldamm innehåll-
ande avloppsströmmen med en gas innehållande syre i
överskott jämfört med den mängd som är erforderlig för
25 förbränning av koldammet och oxidation av åtminstone en
del av metallkloriderna inklusive järnklorid för erhål-
lande av klorgas för återcirkulering till steget för klo-
rering av blandningen.
2. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k-
30 n a t därav, att regenereringssteget genomförs utan
tillsats av kol utöver koldammet.
3. Sätt enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e-
t e c k n a t därav, att den klorgas, som återcirkuleras
till steget för blandningens klorering, har en koncentra-
35 tion av 30 - 50 vol-%.
4. Sätt enligt något av patentkraven 1 - 3,
k ä n n e t e c k n a t därav, att minst ett av metall-

oxidmaterialen i blandningen utgörs av ett titanhaltigt material.

5 5. Sätt enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att metalloxidmaterialen i blandningen omfattar ilmenit- och rutilmalm och vid behov rutilslag.

6. Sätt enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att metalloxidmaterialen i blandningen innehåller bauxit.

10 7. Sätt enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett av metalloxidmaterialen i blandningen utgörs av kromit, wolframit, scheelit, tantalit eller kolumbit.

15 8. Sätt enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxidmaterialet i blandningen innehåller cirka 10 - 35 vikt-% järnoxid.

9. Sätt enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att titanoxidhalten är 70 - 85 vikt-%.

20 10. Sätt enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att kloreringsförfarandet är ett totalkloreringsförfarande.

11. Sätt enligt något av patentkraven 1 - 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att kloreringsförfarandet är ett partiellt kloreringsförfarande.

25 12. Sätt enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att den avloppsström, som innehåller ångformiga metalloxider inklusive järnoxider, kondenseras för att avlägsna desamma tillsammans med koldamm.

30 13. Sätt enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att de kondenserade metalloxiderna omfattar 7,5 - 20 vikt-% beräknat på totalmängden av de kondenserade metalloxiderna och koldammet.

35 14. Sätt enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att syreöverskottet i regenereringssteget är 5 - 50 % jämfört med den mängd som är erforderlig för förbränning av koldammet.

81838

